

VESI- JA YMPÄRISTÖHALLITUKSEN MONISTESARJA

Nro 90

VEDEN ORGAANISEN KLOORIN
määrittäminen menetelmällä (loppu-
raportti tutkimuksista
1986 - 88)

Jaakko Paasivirta¹⁾ ja
Paula Maatela¹⁾

~~A.T.~~
~~VEST~~

V E S I - J A Y M P Ä R I S T Ö H A L L I T U K S E N
M O N I S T E S A R J A

Nro 90

VEDEN ORGAANISEN KLOORIN
määrittäminen menetelmällä (loppu-
raportti tutkimuksista
1986 - 88)

Jaakko Paasivirta¹⁾ ja
Paula Maatela¹⁾

1) Jyväskylän yliopiston kemian laitos

Vesi- ja ympäristöhallitus
Helsinki 1988

Tekijät ovat vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesi- ja ympäristöhallituksen virallisena kannanottona.

Julkaisua saa Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiristä

ISBN 951-47-0305-7

ISSN 0783-3288

Painopaikka: Vesi- ja ympäristöhallituksen monistamo
Helsinki 1988

Julkaisija

* Vesi- ja ympäristöhallitus

Julkaisun päivämäärä

2.6.1988

Tekijä(t) (toimielimestä: nimi, puheenjohtaja, sihteeri)

*

Paasivirta, Jaakko ja Maatela, Paula.

Julkaisun nimi (myös ruotsinkielinen)

*

Veden orgaanisen kloorin määrittämenetelmä (loppuraportti tutkimuksesta 1986-88).

Julkaisun laji

*

-

Toimeksiantaja

-

Toimielimen asettamispvm

-

Julkaisun osat

*

-

Tiivistelmä

*

Tutkimuksessa kokeiltiin vesinäytteiden orgaanisen kloorin määrittämenetelmiä, joita sovellettiin myös kiinteisiin näytteisiin. Vesinäytteiden TOCl-määrittäykseen kehitettiin kaksi adsorptioon perustuvaa menetelmää. Loppumäärittäykseen kokeiltiin indiumkloridi-ilmaisinta, jonka kolmannella prototyypillä voitiin mitata 40 ng klooria ja johon kehitettiin valmius HPLC-liitännään. Menetelmillä mitattiin orgaanista klooria eri vesistö- ja sedimenttinäytteistä, joista osa oli laboratorioden välisiä vertailunäytteitä. TOCl-mittauksia tehtiin myös sellutehtaan päästövesien ja muutamien luonnonvesien ultrasuodatusjakeista. Eri loppumäärittämenetelmien herkkyyttä ja hintaa vertailtiin.

Asiasanat (avainsanat)

* Aktiivihili, happipoltto, indiumkloridi-ilmaisinta, kloridiselektiivinen elektrodi, kylmäkuivaus, OCl, potentiometrinen titraus, TOCl, ultrasuodatus, XAD.

Muut tiedot

*

-

Sarjan nimi ja numero

* Vesi- ja ympäristöhallituksen monistesarja 90

ISBN

951-47-0305-7

ISSN

0783-3288

Kokonaissivumäärä

* 17

Kieli

Suomi

Hinta

-

Luottamuksellisuus

Julkinen

Jakaja

* Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri

Kustantaja

Vesi- ja ympäristöhallitus

S I S Ä L L Y S

Sivu

1	JOHDANTO	5
2	TOCl-MÄÄRITYSMENETELMÄT	5
3	InCl-ILMAISIMEN KOKEILUT	6
4	VERTAILUMÄÄRITYKSET	9
5	TULOKSIA TOCl-PITOISUUKSISTA	10
6	TOCl-MENETELMIEN VERTAILU	14
	KIRJALLISUUS	15

1 JOHDANTO

Vesinäytteiden orgaanisen kloorin määrittämiseen pyrittiin kehittämään halpa valvontamenetelmä. Samalla kokeiltiin mahdollisia sovellutuksia kiinteiden näytteiden TOCl-määrittäykseen ja klooridetektorin käyttöön HPLC:ssa, mitkä myös tulevaisuudessa voivat palvella vesistöjen valvontaa ja seurantaa. Tutkimus rahoitettiin Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiirin vesiensuojelumaksuilla (v. 1986 68000 mk ja v. 1987 95000 mk).

2 TOCl - M Ä Ä R I T Y S M E N E T E L M Ä T

Erikoistyössään vuonna 1984 Paula Maatela oli harjoitellut kokonais-orgaanisen kloorin (TOCl) ja kloridin analysointia lähinnä sedimenttinäytteistä erilaisilla hajoitusmenetelmillä ja loppumäärittäyksillä titrauksin, kloridiselektiivisellä elektrodilla sekä konsentraatiokennolla (Maatela 1984). Titraus soveltui hyvin loppumäärittäykseen. Elektrodi havaittiin sopimattomaksi (sedimenttinäytteiden) rikkipohapotuksen jälkeen, koska muodostuneet sulfiitti-ionit häiritsivät. Konsentraatiokenno ei ollut edellisiä määrittäystapoja herkempi.

Maatelan pro gradu tutkielma (Maatela 1985) sisältyi osittain vesiensuojelumaksuilla rahoitettuun PÄLVE-projektiin (Paasivirta ym. 1986a). Siinä esitetään kirjallisuuskatsaus tunnettuihin näytteenkäsittely- ja määrittäysmenetelmiin TOCl-analyyseissa kaikenlaisista ympäristönäytteistä. PÄLVE-projektiin palkattuna 1.6.1985-30.4.1986 Maatela teki myös projektin sedimentti- ja vesinäytteistä kloridi- ja TOCl-määrittäyksiä. Samalla sedimenttinäytteiden märkäpoltto-käsittely (Pastinen ym. 1985a) kehitettiin valmiiksi ja opetettiin YMTK:n henkilökunnalle. Tässä menetelmässä riittää loppumäärittäminen potentiometrisellä hopeanitraattititrauksella; määrittäysraja on vähintään 40 µg/g.

Varsinaisessa ORKLO-projektissa 1.5.1986 lähtien kokeiltiin muiden kiinteiden näytteiden käsittelyjä, vesinäytteiden aktiivihiili- ja hartsiadsorptioita, erilaisia kloridin irroituspesuja sekä eri loppumäärittäysmenetelmiä.

Biolietteelle ja kylmäkuivatuille sellutehtaan päästöille, myös XAD-eristetyille ja ultrasuodatetuille, otettiin käyttöön happipoltto (Lammi 1981). Loppumäärittäminen tehdään kloridiselektiivisellä elektrodilla. Määrittäysraja on vähintään 20 µg/näyte. Vesinäytteiden näytekäsittelyssä saatiin tyydyttäviä tuloksia kahta erilaista XAD-hartsiadsorptiota käyttäen:

XAD-menetelmä 1

XAD7-aktiivihiihliseokseen otetut ja kloridivapaaksi ammoniumnitraattivesiliuoksella pestyt näytteet mitattiin fysiikan laitoksen syklotronilla DIGE-metodilla: tuloksia on esitetty PÄLVE-raportissa (Paasivirta ym. 1986a). Määritysrajaksi tuli 200 µg/l.

XAD-menetelmä 2

XAD2/XAD8-seokseen adsorboitu (+ pesty) näyte voitiin tehokkaasti desorboida metanoliin, missä oli trietyyliamiinia tai dimetyyliamiinia (1-5 %). Menetelmä on osoittautunut käyttökelpoiseksi muita loppumäärittäyksiä kuin suoraa aktiivointianalyysia aktiivihiilestä käytettäessä. Jatkokäsittelyksi soveltui hyvin happipoltto. Myös näytteen suora injektointi InCl-ilmaisimeen (kts. luku 3) osoittautui soveltuvaksi TOCl-analyysissa, kun kloridinpoistossa ja desorptiossa eliminoitiin häiritsevien natriumionien käyttö.

3 I n C l - I L M A I S I M E N K O K E I L U T

Kaasukromatografiassa halogeeniyhdisteille herkkä EC-detektor ei sovellu polttokaasujen mittaukseen, koska hiili-dioksidi häiritsee ratkaisevasti EC:tä. Toisaalta myös liekkiemissio, jopa plasmaemissiokin, on halogeeneilla liian heikko, jotta fotometrinen mittaus suoraan organohalogeeniyhdisteiden poltosta olisi käyttökelpoinen. Mutta indiumkloridin voimakkaasta liekkiemissiosta (Gilbert 1966) on kehittynyt myös orgaanisten halogeeniyhdisteiden lupaava mittausperiaate.

Ensimmäisissä detektoreissa organohalogeeniyhdiste hajotettiin polttamalla ja polttokaasun HCl pantiin reagoimaan sulan indiumin kanssa erilaisissa uunireaktoreissa. Sitten toisesta liekistä mitattiin valomonistimella InCl:n liekkiemissio (Gutsche ym. 1968, Gutsche ja Herrmann 1968, Herrmann ja Gutsche 1969).

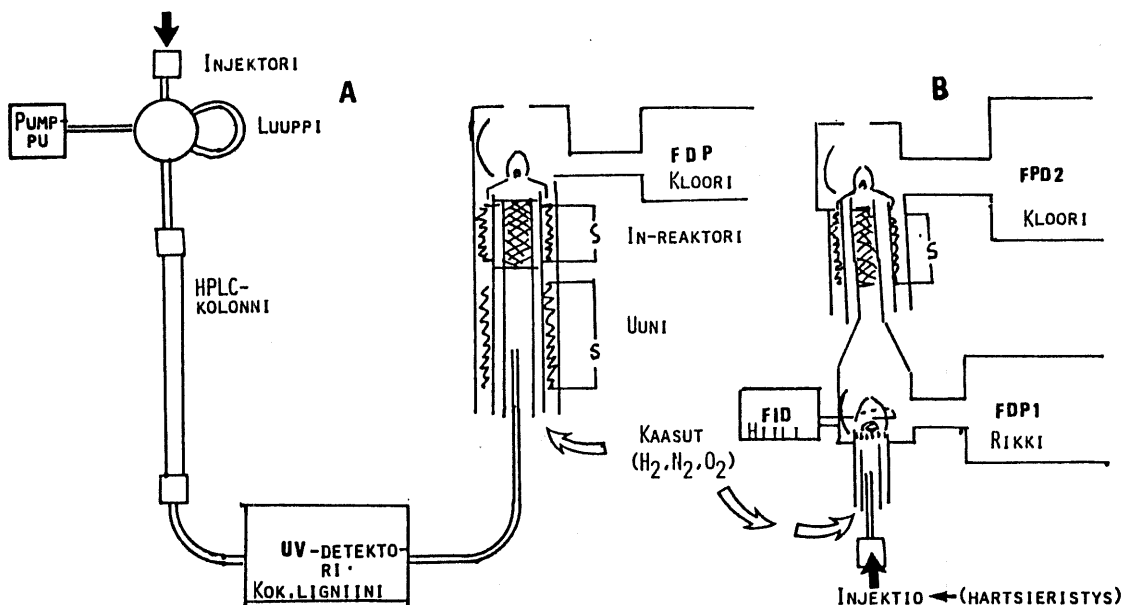
InCl-ilmaisimen käyttökelpoisuutta laajensi sen kytkeminen korkeapaine-nestekromatografiaan (HPLC) (Gutsche ym. 1978, Folestad ja Josefsson 1981) joskin effluentin poltto ensimmäisellä liekillä oli ongelmallista ja orgaaninen eluentti huononsi herkkyyttä merkittävästi.

Meidän laboratoriossamme saatiin InCl-ilmaisimen kokeilu alkuun Suomen Akatemian rahoituksella PÄÄSTÖLIGNIINI-projektin yhteydessä (Paasivirta ym. 1988c). Ensimmäinen prototyyppi käytti alkuhajoituksessa liekkiä, samoin toinen (Pastinen ym. 1985b). Toisella prototyyppillä saatiin aluksi määrittysherkkyys 1 µg Cl, mikä vastaa 250 µg/l.

ORKLO-rahoituksen turvin voitiin 1986 toteuttaa kokeilujen aikana syntyneet ilmaisimen kehittämisideat. Sisäpintojen muuttaminen kvarttsiksi paransi herkkyyttä ja toistettavuutta huomattavasti. Saavutettiin herkkyys $0.1 \mu\text{g Cl}$ ($25 \mu\text{g/l}$). Suoraan injektioon (alaliekkin keskelle alhaalta päin) perustuva vetyliekkipoltto ja reaktio platinaverkossa olevan indiumin kanssa toimi tyydyttävästi, mutta vesinäytteiden loppumäärityksessä ilmeni uusi, odottamaton vaikeus: FPD-detektoriin hankittu optinen suodatin (10 nm kaista) päästi läpi kaksi sen laidoilla olevaa natriumjuovaa. Tätä ei tiedetty esim. Oulun vesi- ja ympäristöpiirin merivesinäytteitä käsiteltäessä ja kloridin poistoon hartsista oli käytetty aikaisemmin hyväksi todettua natriumnitraattipesua. Natriumin häiriö oli eliminoitavissa, mutta se vaati liekin ja detektorin asentojen säätöä joka määrittyskertaa varten ja teki koko sovellutuksen aikaa vieväksi (kalliiksi). Jatkossa kloridinpoisto tehtiin natriumvapailta reagensseilla, jolloin ongelma vältettiin.

Kolmannella prototyypillä saatiin määrittysherkkyys 40 ng Cl , mikä käytännössä vastaa $10 \mu\text{g/l}$ pitoisuutta vesinäytteessä (XAD-metodissa). Näytteen syötössä oli siirrytty letkupumpulla tapahtuvaan jatkuvaan vesivirtaussyöttöön. Näyte injektoidaan virtaan. Hajoitus suoritetaan vetykaasussa 1000 asteisessa uunissa, mistä kaasu johdetaan In-reaktoriin 380 asteeseen. Liekkiin johdetaan reaktorikaasun lisäksi typpeä ja ilmaa. Laite on lähes valmis analyysieihin injektioita eri näytteistä käyttäen sekä HPLC-kytkentäkokeisiin.

InCl-ilmaisimesta voitaisiin kehittää myös FID-periaatteella hiiltä ja FPD-periaatteella rikkiä mikro-HPLC-effluentista mittaava monialkuaineilmaisin esim. vesistön eri ligniinilajien määrittäykseen. Periaate HPLC-GPC:en kytketyistä LIG-KLO- sekä LIGHIIRIKLO-ilmaisimista on esitetty Kuvassa 1.



Kuva 1. Alkuaineselektiivisten ilmaisimien periaatteita ja liittäminen mikro-HPLC-laitteen effluenttivirtaan.

HPLC-laitteella mallia MILICHROM (kuva 2) voidaan detektoida yhtä aikaa neljää UV-kanavaa, mikä antaa erinomaisen mahdollisuuden "kokonaisligniniin" (aromaattisten osien) määrittämiseen kustakin kromatografiapiikistä. Kuvan 1 keskiosassa on periaate effluenttiovirran kytkemisestä InCl-detektoriin, jolla mitataan piikin sisältämä kloorimäärä. Kokonaisuus A muodostaa LIGKLO-mittauksen.

Piirros B kuvan 1 oikeassa laidassa esittää periaatteen, millä injektoidusta liuosnäytteestä tai HPLC-effluenttiovirrasta voitaisiin mitata alkuaaineet hiili (liekki-ionisaatio), rikki (liekkifotometria) ja kloori (liekkifotometria). Yhdessä HPLC:n kanssa (Kuvan 1 A-osan vasen puoli) B-piirroksessa kuvattu systeemi toimittaisi LIGHIIRIKLO-mittauksen: "ligniniin" = aromaattisuuden määrittämisen kustakin HPLC-piikistä neljällä UV-kanavalla, kunkin piikin hiilimäärän mittauksen, kunkin piikin rikkimäärän mittauksen sekä kunkin piikin kloorimäärän mittauksen. Herkkyyden ollessa 1-100 ng/piikki-luokkaa voitaisiin erilaisia orgaanisia epäpuhtausaineita, mm. sellutehtaan päästöjä, mitata vesistönäytteistä rakennespesifisesti tällä rutiinianalyytilaitteistolla.

Ruotsissa Björn Josefssonin tutkimusryhmä on kehittänyt InCl-ilmaisimen käyttöä siirtymällä mikro-HPLC:en, jossa effluenttiovirta on 20-70 µl/min ja määrittäysraja 1,1,2-trikloorietaanille vedessä 9 pikogrammaa sekunnissa (Folestad ym. 1987). Vastaava effluenttiovirta sopii erinomaisesti laboratoriossamme olevalle mikro-HPLC:lle.

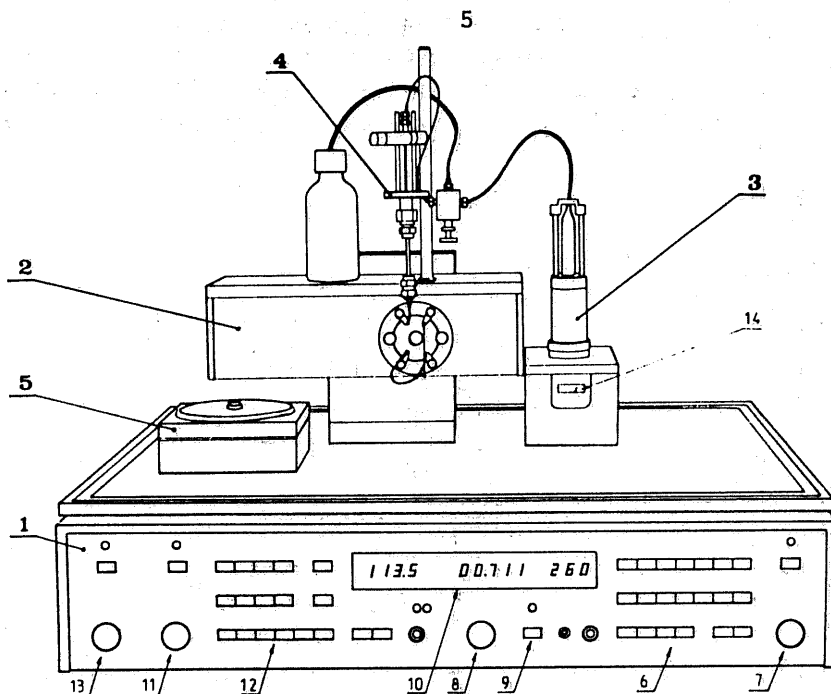


Fig. 1. General view of the OB-4 micro-column liquid chromatograph A, photograph; B, scheme. 1 = Electronic unit; 2 = optical unit; 3 = pump; 4 = sampler and column; 5 = fraction collector; 6 = keyboard of monochromator; 7 = integration time switch; 8 = scale switch; 9 = fold scale switch; 10 = digital display: left-hand part, microlitres delivered or taken by pump; middle part, absorbance as if measured in a 1 cm cell; right-hand part, wavelength (nm); 11 = flow-rate switch; 12 = keyboard of pump; 13 = fraction volume switch; 14 = pressure indicator.

Kuva 2. Yleiskuva MILICHROM-mikro-HPLC-laitteesta.

MILICHROM (Baram ym. 1983) saatiin Jyväskylässä toimimaan myös itse rakennetun mikro-geelisuodatuskolonnin kanssa ja sen UV-detektorin todettiin mittaavan ligniini/humustandardia aina 30 ng/piikki asti. Vuonna 1988 kokeillaan InCl-ilmaisimen liittämistä MILICHROM'iin.

4 V E R T A I L U M Ä Ä R I T Y K S E T

TOCl-määrittysten vertailemiseksi analysoitiin samoja vesinäytteitä eri laboratorioissa. Näissä "interkalibroinneissa" kukin laboratorio käytti omia menetelmiään, joten merkitsevät erot tuloksissa olivat odotettuja.

KCl:n vertailu

Brita Starck Keskuslaboratoriosta oli lähettänyt marraskuussa 1986 kolme valkaisuvesinäytettä. Näytteet analysoitiin (XAD-menetelmä 2) Jyväskylässä kahden pakastuksen ja sulatuksen jälkeen. Tuloksena saatiin näytteillä E, DC ja 2.5(DC)+E TOCl = 77.6, 73.9 ja 75.9 mg/l.

Tulokset viittasivat siihen, että OCl-pitoisuus näytteissä oli alkuperäiseen verrattuna säilytyksissä ja sulatuksissa merkittävästi pienentynyt. Menetelmäkontrollina ollut tase-laskelma (Brita Starck) osoitti kuitenkin määritykset keskenään yhtäpitäviksi.

VTT:n vertailu

VTT:n reaktorilaboratorion (E.Häsänen) interkalibrointi tapahtui 1988 maaliskuussa. Eri laboratorioiden (nimetty menetelmän mukaan; meidän = XAD2/8) saamat TOCl-pitoisuudet on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Neljän laboratorion samoista vesinäytteistä mittaamat TOCl-pitoisuudet (E.Häsänen).

Näyte	Suure	Dohrman	Euroglas			XAD2/8			NAA		
A	µg/l	113	88	+-	14	109	+-	11	111	+-	15
H	µg/l	96	69	+-	5				125	+-	9
B	µg/l	77	31	+-	1	121	+-	6	33	+-	4
C	µg/l	17	12	+-	1	31	+-	6	32	+-	1
V	mg/l	270	180	+-	6	292	+-	8	269	+-	12
X	mg/l	24	14	+-	1.4	13	+-	1	15.7	+-	1.4

A = Päijänne, Kärkistensalmi

H = sama suodatettuna

B = Jämsänjoki

C = Vesijohtovesi Otaniemestä

V = E-vaiheen valkaisuvesi

X = Viemäriveresi

± Vain kaksi rinnakkaista määrittystä

Ottaen huomioon menetelmien erilaisuuden tulosta pidettiin tyydyttävänä. Näytteen C TOCl-pitoisuus oli pienempi kuin aikaisemmin arvioitu kloridiselektiivisellä elektrodilla saavutettavissa oleva määrittäysraja (100 µg/l). Ilmeisesti käytännössä saavutettava raja on laitteiden puolesta halvalla XAD-menetelmä 2:lla parempi kuin 50 µg/l.

5 T U L O K S I A T O C l - P I T O I S U U K S I S T A

Sedimenttinäytteet

Sedimenttien TOCl-tuloksia Keski-Suomen seitsemältä järvi-alueelta on esitetty PÄLVE-loppuraportissa (Paasivirta ym. 1986a) sekä julkaisuissa (Knuutinen ym. 1985, Paasivirta ym. 1986b, 1988a). Sedimenttien kloorin loppumäärittelyyn on aina riittänyt potentiometrisen titrauksen herkkyys alle 10 µg/g kuivapainosta - vanhimmissakin Keiteleen sedimenteissä olivat pitoisuudet tätä korkeampia.

Vesistönäytteet Keski-Suomesta

PÄLVE-tutkimuksessa (Knuutinen ym. 1985, Paasivirta ym. 1986a, 1986b, 1988a, 1988b) analysoitiin Keski-Suomen vesipiirin helmikuussa 1986 keräämiä vesistönäytteitä XAD-menetelmällä 1. Useimpien alueiden näytteissä TOCl ylitti määrittäysrajan 200 µg/l, mutta niin niukasti, että tuloksia voidaan pitää liian epätarkkoina alueiden vertailuun (Paasivirta ym. 1986a).

Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri toimitti Metsä-Botnian ja Metsäliiton päästövesinäytteet 12.11.86 sekä vesistönäytesarjan ajalta 24.-25.11.86. Analyysit tehtiin XAD-menetelmällä 2, loppumäärittelyssä suodatipaperilla tehdyn happipolton jälkeen käytettiin kloridiselektiivistä elektrodia. Tulokset on koottu taulukkoon 2.

Taulukko 2. Vesistönäytteiden TOCl µg/l syksyllä 1986.

Teollisuuden päästö	TOCl	Vesistönäyte	TOCl
Metsä-Botnia purkuvesi	53 000	Matilanvirta	100
Kemiallinen tehdas	3 500	Aittokoski	140
Paperitehdas	3 200	Häränvirta	130
Puhdistuslaitos 1	2 500	Kapeenkoski	200
Viemäri 7	1 700	Kuusaankoski	230
Fluff (Metsä-Serla)	1 600	Sahinjoki	300
		Vuonteensalmi	150
		Haapakoski	100
		Kärkistensalmi	150

Åbo Akademi on määrittänyt samaan aikaan otetuista näytteistä Metsä-Botnian purkuvedestä 42 000, Aittokoskelta alle 20, Kapeenkoskelta 168 ja Häränvirralta 0 µg/l OCl. Selitys pienempiin tuloksiin voisi olla, että ÅA:n menetelmässä (Hemming ym. 1984) pienimolekyylisimmät organoklooriyhdisteet poistuvat haihtumalla ennen määrittystä. Sitä vastoin kloorihiilivedyt, kloorifenolit jne säilyvät XAD-menetelmässä 2 happipolttoon asti ja näkyvät lopputuloksessa. Aittokoskella ja Häränvirralla voi esiintyä näitä yhdisteitä laskeumien mukana tullessa ilmaansaasteina, kuten lumitutkimuksemme osoittavat (Paasivirta ym. 1985a, 1985b).

Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiirin uusi näytesarja tuli 30.11.-2.12.1987. Määritykset tehtiin jälleen XAD-menetelmällä 2, mutta vesistönäytteen määrä oli 1000 ml (ennen 500 ml). Irroitus hartsista tehtiin eri kerroilla metanolilla, jossa oli 5 % trietyyliamiinia ja 1 % dimetyyliamiinia. Jälkimmäisistä saatiin 5-10 % korkeampia tuloksia.

Taulukko 3. Vesistönäytteiden TOCl µg/l syksyllä 1987.

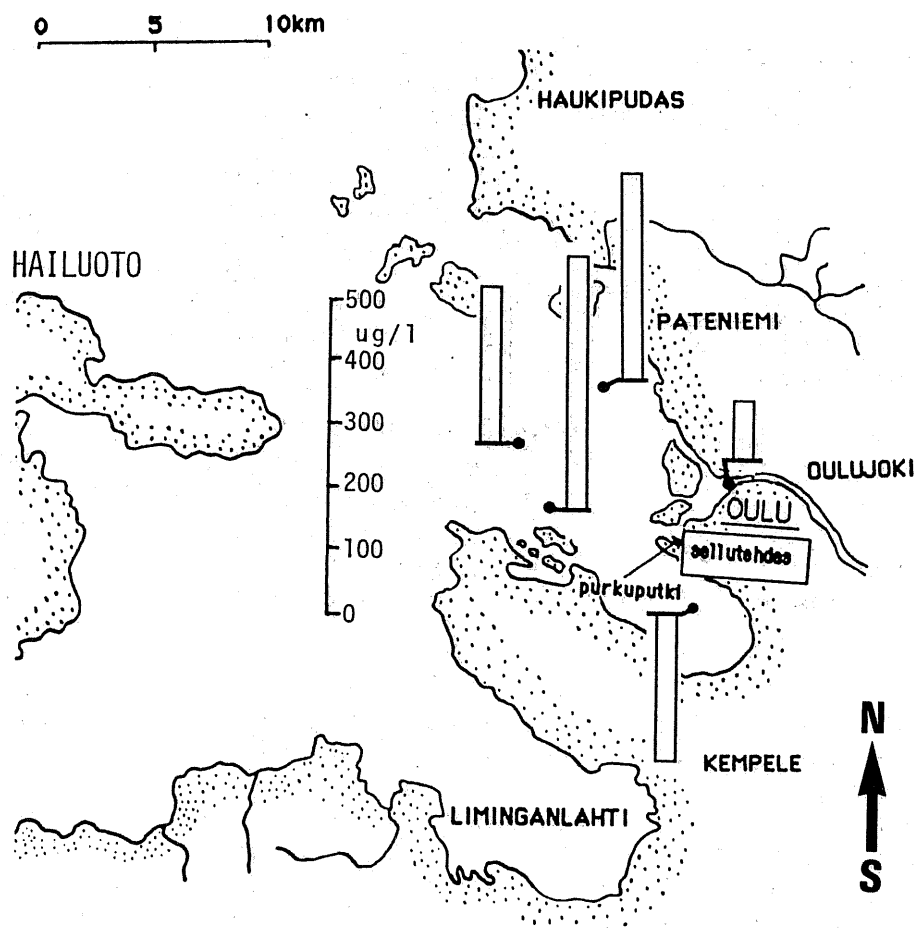
Teollisuuden päästö	TOCl	Vesistönäyte	TOCl
Metsä-Botnia purkuvesi	31 000	Matilanjoki	75
Kemiallinen tehdas	500	Aittokoski	45
Puhdistuslaitos 5	900	Häränvirta	55
Fluff (Metsä-Serla)	500	Kapeenkoski	230
		Kuusaankoski	160
		Sahinjoki	150
		Vuonteensalmi	110
		Haapakoski	100
		Kärkistensalmi	100

Tehtaiden TOCl-päästöt olivat jonkin verran alentuneet, samoin tehtaiden yläpuolisen vesistön pitoisuudet edellisen vuoden vastaavaan ajankohtaan verrattuna. Jos ero ei johdu määrittäysmenetelmän tarkentumisesta, se voidaan selittää puhdistuslaitosten toiminnan kehittymisellä täyteen tehoon- ja (vesistön tapauksessa) sään vaikutuksesta laskeumiin. Tehtaiden alapuolisen vesistön TOCl-arvot olivat samanlaiset kuin edellisenä vuonna.

Vesistönäytteet Oulusta

Vuonna 1986 otettujen Oulun vesipiirin näytteiden TOCl-määritykset XAD-menetelmällä 2 (loppumäärittäminen kloridiselektiivisellä elektrodilla) saatiin loppuun suoritetuiksi maaliskuussa 1987. Jätevesien pitoisuudet olivat 70-330 mg/l ja merivesistä mitattiin pitoisuuksia 90-580 µg/l (Maatela ym. 1986, Valtanen ym. 1987). Esimerkki merialueen tuloksista esitetään kuvassa 3.





Kuva 3. TOC1-pitoisuuksia veden pintakerroksessa (1m) Oulun edustalla 26.8.1986 (Maatela ym 1986, Valtanen ym. 1987).

Ultrasondatetut tehdas- ja vesistönäytteet

Taulukko 4. 1987/88 vuodenvaihteessa otettujen vesistönäytteiden UF-jakeiden analyysituloksia. ND = alle määrittäysrajan (n. 5 ug/l).

Näytepaikka	U F - j a e Mr	Kuiva-ainetta mg/l	OC1 µg/mg	OC1 µg/l
Aittokoski	> 10 000	15.7	ND	ND
	1 000 - 10 000	17.9	1.4	25.0
Häränvirta	> 10 000	11.2	3.1	34.7
	1 000 - 10 000	11.4	0.8	9.1
Kapeenkoski	> 10 000	10.9	10.1	110.1
	1 000 - 10 000	24.0	5.4	129.6
Kuusaankoski	> 10 000	10.5	8.6	90.3
	1 000 - 10 000	0.3	ND	ND
Metsä-Botnia	> 10 000	212.0	60.0	12 720
purkupuutki	1 000 - 10 000	365.3	38.3	13 991

Joulukuun 1987 ja tammikuun 1988 välisenä aikana otetut (Keski-Suomen vesi- ja ympäristöpiiri) näytteet jaoteltiin

ultrasuodatuksella (UF) eri Mr-(suhteellinen molekyylipaino)-jakeisiin. Vesistönäytettä otettiin 1000 ja tehtaan purkuputken näytettä 300 ml Millipore-laitteeseen, missä ultrasuodatus tehtiin alkuperäisessä pH:ssa (5.5-6.0). Eristämisen jälkeen jakeet kylmäkuivattiin ja niistä määritettiin OC1 happipolttometodilla. Loppumääritykseen käytettiin kloridiselektiivistä elektrodia. Tuloksia esitetään taulukossa 4 (siv. 12).

Kylmähuoneessa (+5°C) pari kuukautta säilytettyä Metsä-Botnian purkuvettä kylmäkuivattaessa ja analysoitaessa saatiin kokonaiskuiva-ainemääräksi 3 261 mg/l ja kokonaiskloorimääräksi 344 ug/mg kuiva-aineesta eli 1122 mg/l purkuvedessä. Epäorgaaninen kloridimäärä oli 1076 mg/l, joten TOC1 oli 46 mg/l.

Viimemainitusta näytteestä Thurmanin ja Malcolmin (1981) menetelmällä XAD-8-eristetyn ja kylmäkuivatun osan kuiva-aineen määrä oli 1445 mg/l ja OC1:n määrä oli 11.7 ug/mg kuiva-aineesta eli 16 900 ug/l purkuvedessä.

Ultrasuodatus samasta näytteestä antoi seuraavat tulokset:

Näytepaikka	U F - j a e Mr	Kuiva-ainetta mg/l	OC1 ug/mg	OC1 ug/l
Metsä-Botnia	> 10 000	230.9	82.35	19 014
purku/säil.	1 000 - 10 000	179.5	113.05	20 292

Toinen tutkimussarja tehtiin Metsä-Botnian tasausaltaan (pH 7.7) ja purkuputken (pH 8.4) tammikuussa 1988 otetuista vesinäytteistä. UF-työt teki Liisa Virkki PÄÄSTÖLIGNIINI-projektissa. Näytteet (1000 ml) suodatettiin 0.45 µm suodatimella ennen ultrasuodatusta. Ultrasuodatuksessa suoritettiin jakeiden pesu kolme kertaa VAPO:n erikoispuhtaalla vedellä. Tulokset on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5. Tammikuussa 1988 otettujen tehdasvesinäytteiden UF-jakeiden analyysituloksia. -1: tulos puuttuu, kun UF-eristystä ei ehditty suorittaa.

Näytepaikka	U F - j a e Mr	Kuiva-ainetta mg/l	OC1 ug/mg	OC1 ug/l
Metsä-Botnia	> 100 000	67.3	64.0	4 307
tasaus-	30 000 - 100 000	19.4	58.0	1 125
allas (en-	10 000 - 30 000	201.9	217.0	447 600 #
nen aktiivi-	1 000 - 10 000	178.9	33.0	5 904
lietelaitosta)	< 1 000	1000	< 10	< 10 000 x
Metsä-Botnia	> 100 000	34.9	44.0	1 536
purkuputki	30 000 - 100 000	88.4	53.0	4 685
	10 000 - 30 000	170.3	272.0	46 351 #
	1 000 - 10 000	-1	-1	-1
	< 1 000	-1	-1	-1

Rikki häiritsi: tulos on alustava ja analyysi tarkistetaan.
x Jae sisälsi kaikki suolat.

Baikalin näytteet

Päästöligniiniprojektin yhteydessä tuotiin Baikal-kombinaatista kemiallisen puhdistamon pohjalietettä sekä tehtaan purkuvettä syyskuussa 1987. Lietteen kuiva-ainepitoisuus oli 20 %. Siitä määritettiin titraamalla epäorgaaninen kloridi 1.7 mg/g kuivassa lietteessä, happipoltolla kokonaiskloori 15.5 mg/g kuivassa lietteessä ja eri määrityksellä (hapan nitraattipesu ja happipoltto) TOCl 13.5 mg/g kuivassa lietteessä.

Kristiina Aho teki myös lietteen Thurman/Malcolm (1981)-käsittelyn. Kylmäkuivatusta pääjakeesta saatiin (happipoltto-menettelmällä) OCl-pitoisuudeksi 17.2 mg/g kuiva-aineesta.

Baikal-kombinaatin purkuvesi ultrasuodatettiin (Kristiina Aho) ja suodatetun osan $Mr > 1\ 000$ kuiva-ainemäärä (kylmäkuivaus) oli 131.2 mg litrassa purkuvettä. OCl oli 78.9 µg/mg kuiva-aineessa eli 10 352 µg/l purkuvedessä.

Analyysitulosten tarkastelu

Tulokset vesistönäytteistä osoittavat TOCl-pitoisuuksien ja UF-jakeiden OCl-pitoisuuksien erinomaista yhteensopivuutta. Myös Metsä-Botnian purkuputken kahdesta UF-fraktiosta ($> 10\ 000$ ja $1\ 000 - 10\ 000$) OCl oli TOCl-määritysten kanssa yhtäpitävä. Kuitenkin tarkempien UF-jakeiden $Mr > 10\ 000$ tutkimus tehdasvesistä ja rikin huomioiminen niissä on kesken.

6 T O C l - M E N E T E L M I E N V E R T A I L U

Aikaisemmin esitetyssä kirjallisuuserelvityksessä Kirsti Erkomaa (1984) on todennut, että orgaaniseen aineeseen sitoutuneen halogeenin mittaamiseen ei ole täydellistä menetelmää ja että eri tarkoituksiin sopivien metodien toteamisrajan vaihtelevat 3.5-7 000 µg/l. Erkomaa totesi myös tarpeelliseksi laitteiston (metodiikan), johon syötetystä näytteestä saataisiin ensin mitatuksi haihtuvat yhdisteet ja sen jälkeen haihtumattomat erilaisina fraktioina.

ORKLO-tutkimuksen aikana on tehty menetelmien vertailua sekä kirjallisuuden että hankittujen koetulosten avulla. Keskeiseksi tekijäksi riittävän luotettavan ja herkän menetelmän kehittämisessä on osoittautunut näytekäsittely, jonka on oltava erilainen erilaisille näytteille ja eri loppumääritysmenetelmätkin vaativat erilaista näytekäsittelyä. PÄLVE ja ORKLO tutkimusten aikana on sedimenteille havaittu sopivaksi ja kehitetty rutiiniasteelle märkäpolttometodi, missä määrityksenä on potentiometrinen titraus. Vesistö- ja lietenäytteiden määrityksiin harjoitettiin eniten XAD-menetelmää 2 ja ultrasuodatusta. Jälkimmäinen on vain suurimolekyylliselle ($Mr > 1\ 000$) OCl:lle (HMOCl) sopiva yhdessä kloridiselektiivisen elektrodin käytön kanssa. Viimemainittu ei toimi hyvin, jos näytteessä on rikkiä. Kallimpien

laitemenetelmien joukosta löytyy edellämainittuja herkempiä, puhtaimpien järvien tutkimukseen ehkä tarvittavia metodeja. Taustapitoisuuksien referenssimetodiksi sopii ehkä parhaiten nykyisistä vaihtoehtoista neutroniaktiivointianalyysi erikoisaktiivihiileen adsorboidusta näytteestä (VTT). Yhteenvetona loppumäärittäysmenetelmistä esitetään taulukko 6.

Taulukko 6. Veden TOCl-loppumäärittäysmenetelmien vertailu.

	M E N E T E L M Ä	HERKKYYS	VALMIUS	LAITEHINTA
1	AKTIVOINTIANAL (VTT) Reaktori	5 µg/l	+	4 000 000
2	DIGE Syklotroni/JY	200 µg/l	+	2 000 000
3	TAKAISINSIRONTA - " -	25 µg/l	--	2 000 000
4	PIXE Syklotroni/ÅA	10 µg/l	+	1 000 000
5	IONIROMATOGRAFIA	200 µg/l	+	200 000
6	MIKROKULOMETRIA	5 µg/l	+	150 000
7	InCl-DETEKTORI	10 µg/l	+-	20 000
8	PIETSOSÄHKÖINEN DETEKTORI	25 µg/l ?	--	20 000
9	KLORIDISELEKTIIVINEN ELEKTRODI	50 µg/l	+	8 000
10	POTENTIOMETRINEN TITRAUS	500 µg/l	+	6 000

+ Rutiinimetodi +- Lupaavassa kokeiluvaiheessa
 -- Mahdollinen, ei riittävää kokeellista näyttöä

Laitehinnaltaan halvimmat metodit 9 ja 10 sopivat useimmille vesinäytteille (9) ja kiinteille näytteille (10), mutta niiden vaatima näytekäsittely on työläs, kuten tällä hetkellä useimpien muidenkin. Vähemmällä työllä päästään menetelmään 6 kaupallisesti saatavilla olevan automaation (Dohrman, Euroglas) avulla. Menetelmän valinnassa on punnittava laiteinvestointia, työvoimakustannuksia sekä näytelajia häiritsevät aineet huomioiden. Myös kansallinen ja kansainvälinen standardisointi TOCl:lle saattaa määrätä laitevalinnan, joskin tutkimuslaboratoriossa ei pelkkä standardi, vaan saavutettavan tiedon käyttökelpoisuus on tärkeää.

Orgaanisessa liuoksessa oleva OCl (esim. eliöistä uutettu EOCl) voidaan käsittääksemme edullisimmin mitata injektomalla uutetta suoraan hajotusuniin, jota seuraa InCl-detektorin tai muu, esimerkiksi pietsosähköinen detektorin (7 ja 8 taulukossa 6). Tämän toteuttaminen sisältyy jatkotutkimussuunnitelmiiimme.

K I R J A L L I S U U S

- Baram, G.I., Grachev, M.A., Komarova, N.I., Perelroyzen, M.P. Bolvanov, Yu.A., Kuzmin, S-V., Kargaltsev, V.V. & Kuper, E.A. 1983. Micro-Column Liquid Chromatography with Multi-Wavelength Photometric Detection. I. The OB-4 Micro-Column Liquid Chromatograph. J.Chromatogr. 264: 69-90.
- Erkomaa, K. 1984. Orgaaniseen aineeseen sitoutuneen kloorin analysoinnista ja suurimolekyylisten klooriyhdisteiden fraktiointia mittausten menetelmistä. Vesihallituksen monistesarja Nro 224, 1-9.

- Folestad, S. & Josefsson, B. 1981. Chlorine-Selective Detector for Liquid Chromatography. *J. Chromatogr.* 203: 173-178.
- Folestad, S., Josefsson, B. & Marstorp, P. 1987. Chlorine-Selective Detector for Microcolumn Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 59: 334-339.
- Gilbert, P.T. 1966. Flame-Photometric Determination of Chlorine by Indium Chloride Band Emission. *Anal. Chem.* 38: 1920-1922.
- Gutsche, B., Herrmann, R. & Rüdiger, K. 1968. Flammenspektrophotometrischer Schnelltest zum Nachweis von organischen Chlorverbindungen, insbesondere von chlorhaltigen Insecticiden. *Z. Anal. Chem.* 241: 54-66.
- Gutsche, B. & Herrmann, R. 1968. Flammenspektrophotometrischer Insecticidnachweis mit einem Filterflammenphotometer. *Z. Anal. Chem.* 242: 13-17.
- Gutsche, B., Herrmann, R., Hohne, M. & Rüdiger, K. 1978. Entwicklung von spektroskopischen Detektoren für die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) zum Nachweis von Cl, Br und J. *Spectrochimica Acta.* 33B: 609-623.
- Hemming, J., Holmbom, B., Järnström, S. & Vuorinen, K. 1984. A Method for Total Organic Chlorine Determination in Bleach Plant Recipient Water. *Chemosphere* 13: 513-520.
- Herrmann, R. & Gutsche, B. 1969. Improvement of Detection Limits of Flame-spectrophotometric Determination of Chlorinated Organic Pesticide Residues. *Analyst.* 94: 1033-1035.
- Knuutinen, J., Pastinen, O., Maatela, P., Pauku, R., Virkki, L., Paasivirta, J. & Särkkä, J. 1985. Lignin and Organochlorine Compounds in the Recipient of a Pulp Mill During Process Changes. ABSTRACTS. Finnish Chemical Congress, Espoo, Finland 6.-8.11.1985. *Kemia-Kemi* 12,11: 4.16.
- Lammi, R. 1981. The determination of the total content of organic halogen and sulphur compounds. *Paperi ja Puu* 63,10: 3 s.
- Maatela, P. 1984. Orgaanisen kloorin ja epäorgaanisen kloridin määritys. *Erikoistyö.* 18 s., 31 liitettä.
- Maatela, P. 1985. Kokonaiskloorin ja orgaanisen kloorin määrittäminen ympäristönäytteistä. *Pro gradu.* 61 s.
- Maatela, P., Pastinen, O., Pirkola, T. & Paasivirta J. 1986. Determination of non-volatile organic chlorine in seawater. ABSTRACTS. Finnish Chemical Congress, Helsinki 5.-7.11.1986. *Kemia-Kemi* 13,11: 6.31.
- Paasivirta, J., Pauku, R., Knuutila M. & Herve S. 1985a. Kloorifenolit lumessa: tutkimus Pohjoisnavan, Lapin ja Keski-Suomen näytteistä. *Vesihallituksen monistesarja* Nro 377, 1-18.
- Paasivirta, J., Knuutila, M., Pauku R. & Herve, S. 1985b. Study of organochlorine pollutants in snow at North Pole and comparison to the snow at North, Central and South Finland. *Chemosphere* 14: 1741-1748.
- Paasivirta, J., Knuutinen, J., Klein, P., Knuutila, M., Maatela, P., Pastinen, O., Pauku, R., Soikkeli, J., Virkki, L., Särkkä, J. & Herve, S. 1986a. Ligniinin ja orgaanisten klooriyhdisteiden leviämistutkimus. *Vesihallituksen monistesarja* Nro 434, 1-60.
- Paasivirta, J., Knuutinen, J., Klein, P., Knuutila, M., Maatela, P., Pastinen, O., Pauku, R., Soikkeli, J., Virkki, L., Särkkä, J. & Herve S. 1986b. Influence of process changes on the contents of organic compounds in water ecosystem below forest industry plants. ABSTRACTS. Finnish Chemical Congress, Helsinki 5.-7.11.1986. *Kemia-Kemi* 13,11: 6.4.

- Paasivirta, J., Knuutinen, J., Maatela, P., Paukku, R., Soikkeli, J. & Särkkä, J. 1988a. Organic chlorine compounds in lake sediments and the role of the chlorobleaching effluents. *Chemosphere* 17: 137-146.
- Paasivirta, J., Knuutinen, J., Knuutila, M., Maatela, P., Pastinen, O., Virkki, L., Paukku, R. & Herve, S. 1988b. Lignin and organic chlorine compounds in lake water and the role of the chlorobleaching effluents. *Chemosphere* 17: 147-158.
- Paasivirta, J., Granberg, K. & Salkinoja-Salonen, M. 1988c. Päästö-ligniiniiniprojekti. ISBN 951-679-909-4. Jyväskylä. 133 s.
- Pastinen, O., Knuutinen, J., Maatela, P. & Paasivirta, J. 1985a. Analysis of organic chlorine in sediment by wet combustionpotentiometric titration method. *Blekerivatten. Miljö-KemiProcesssteknik. Nordic Symposium on Bleaching Effluents.* Åbo, Finland 26.-27.3.1985. ISBN 951-649-114-6, 85.
- Pastinen, O., Pirkola, T. & Paasivirta, J. 1985b. Experiences of a Chlorine-Selective Detector for High Performance Liquid Chromatography. ABSTRACTS. Finnish Chemical Congress, Espoo, Finland 6.-8.11.1985. *Kemia-Kemi* 12,11: 2.32.
- Thurman, E.R. & Malcolm, R.L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15: 463-466.
- Valtanen, J., Myllymaa U. & Pulkkinen, E. 1987. Orgaanisten klooriyhdisteiden esiintyminen Oulun edustan merialueella v. 1986-87. *Vesi- ja ympäristöhallituksen moniste* 62: 1-20.

